高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

Pt/Cd-TiO_2选择性催化CO_2加氢反应的性能

张明文[1]，周　杰[2]，王兆宇[1]
（1. 福建技术师范学院食品软塑包装技术福建省高校工程研究中心，福清 350300；
2. 福州大学化工学院，福州 350000）

摘要　CO_2加氢过程中间体CO在分子水平上的吸附/脱附行为会显著影响产物选择性. 本文采用浸渍法制备了Pt/Cd-TiO_2催化剂. 通过X射线衍射(XRD)、H_2气程序升温还原(H_2-TPR)、拉曼光谱(Raman)、电子顺磁共振波谱(ESR)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、CO_2程序升温脱附(CO_2-TPD)和N_2气吸附-脱附实验等表征手段对Pt/Cd-TiO_2催化剂进行表征，并将其应用于CO_2加氢反应中. 活性测试结果显示，Pt/TiO_2加氢产物中CO选择性是87.5%，CH_4选择性是12.5%. 随着Cd^{2+}的引入，Pt/Cd-TiO_2的加氢产物中CO选择性提升至98.1%，CH_4选择性降低至1.9%. 以Pt/Cd-TiO_2为催化剂，CO的生成温度降低至225 ℃(Pt/TiO_2是250 ℃). 原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)分析结果表明，Cd^{2+}的引入能够降低Pt纳米颗粒(Pt NPs)表面的电子密度，Pt NPs表面电子密度的降低有利于吸附态CO(CO_{ads})脱附生成气态CO，同时抑制CO_{ads}加氢生成CH_4. 在CO甲烷化实验中，Cd^{2+}的引入使CH_4产量降低了约6.6倍，证明Cd^{2+}抑制了CO甲烷化生成CH_4，这与Pt/Cd-TiO_2在CO_2加氢中CO选择性提升的结果一致. 通过多种阳离子(Cd^{2+}，Mn^{2+}，Ba^{2+}，K^+，Na^+)对Pt/TiO_2进行修饰，均能提升CO选择性，其中Pt/Cd-TiO_2表现出最高的CO选择性.

关键词　二氧化碳加氢；Pt/Cd-TiO_2催化剂；电子密度；一氧化碳选择性；一氧化碳吸附
中图分类号　O643.3　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250109

Selective Catalytic Performance of Pt/Cd-TiO_2 for CO_2 Hydrogenation Reactions

ZHANG Mingwen[1], ZHOU Jie[2], WANG Zhaoyu[1*]
(*1. Fujian Provincial Engineering Research Center for Food Flexible Packaging Technology, Fujian Polytechnic Normal University, Fuqing* 350300, *China*;
2. College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350000, China)

Abstract　The adsorption/desorption of the key intermediate at the molecular level in CO_2 hydrogenation deserves significant attention since the intermediate stability can greatly affect the products selectivity. In this paper, the Pt/Cd-TiO_2 catalysts were synthetized by impregnation method. The Pt/Cd-TiO_2 catalyst is characterized through X-Ray diffraction(XRD), H_2-temperature programmed reduction(H_2-TPR), Raman spectra, electron spin resonance (ESR), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), CO_2 temperature programmed desorption (CO_2-TPD), and N_2 sorption experiments. With the introduction of Cd^{2+}, CO selectivity increases to 98.1% and CH_4 selectivity decreases to 1.9% over Pt/Cd-TiO_2 compared to Pt/TiO_2(87.5% for CO and 12.5% for CH_4) during CO_2 hydrogenation. Additionally, CO was produced at 225 ℃ over Pt/Cd-TiO_2, which is 25 ℃ lower than Pt/TiO_2 catalyst (250 ℃). *In situ* FTIR and XPS measurements reveal that the Cd^{2+} could reduce the

收稿日期：2025-04-11. 网络首发日期：2025-06-25.
联系人简介：王兆宇，男，博士，讲师，主要从事半导体材料的制备及其二氧化碳还原性能方面的研究. E-mail：1058238843@qq.com
基金项目：福建省科技计划面上项目(批准号：2024J01969)资助.
Supported by the Science and Technology General Program of Fujian Province, China(No.2024J01969).

electron density of Pt nanoparticles (Pt NPs), and the reduced electron density of Pt NPs will contribute to the desorption of adsorbed CO_{ads} into CO in the gas phase and inhibit the hydrogenation of CO_{ads} to produce CH_4. During CO methanation contrast experiments, CH_4 evolution decreases by approximately 6.6 times with the introduction of Cd^{2+}, indicating that Cd^{2+} hinders the reaction of CO with H to produce CH_4, in accordance with the increased CO selectivity in CO_2 hydrogenation over Pt/Cd-TiO_2. The CO selectivity was all improved over Pt/TiO_2 promoted with several cations (Cd^{2+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, K^+ and Na^+), and Pt/Cd-TiO_2 exhibits the highest CO selectivity. This study sheds light on the enhanced CO evolution over Pt/Cd-TiO_2 in CO_2 hydrogenation and provides guidance for catalyst design.

Keywords CO_2 hydrogenation; Pt/Cd-TiO_2 catalyst; Electron density; CO selectivity; CO binding

化石燃料的日趋枯竭与CO_2的持续排放所引发的全球性气候危机与能源危机，已成为制约人类社会可持续发展的重大挑战[1~4]. 在此背景下，CO_2捕集与转化技术近年来受到广泛关注. 其中，通过CO_2催化加氢制备高附加值化学品（如CH_4，CH_3OH及CO等）已展现出重要潜力[5,6]. 然而，CH_4存在明显的局限性，一方面页岩气资源的大规模开发导致其市场价值持续走低，另一方面CH_4较低的单位体积能量密度进一步削弱了该路线的经济性[7,8]. 虽然CO_2加氢合成CH_3OH或C_{2+}烃类化合物已开展大量研究，但受限于产物选择性低、反应条件苛刻（如高温高压）等关键瓶颈，其工业化进程仍面临严峻挑战. 相较而言，CO作为合成气的关键成分，应用更加广泛[9,10]，通过成熟的逆水煤气反应制备合成气（CO/H_2混合体系），以其为原料可规模化生产液态燃料及大宗化学品.

针对CO_2催化加氢反应，研究者已开发出多种金属颗粒（Ni，Ru，Cu，Pt等）负载于金属氧化物（如ZnO，TiO_2，SiO_2或Al_2O_3）的多相过渡金属基催化剂体系. 如，Ni基与Ru基催化剂在CO_2甲烷化反应中表现出显著的活性，Cu基催化剂可高效催化CO_2向甲醇的转化，而Pt基催化剂则倾向于同时生成CO与CH_4[11,12]. TiO_2因其可还原特性及优异的CO_2吸附性能，是一种常用的载体. 为了提升CO_2转化效率，研究者通过将Pt纳米颗粒（Pt NPs）负载于TiO_2载体表面，构建了Pt/TiO_2催化剂并用于CO_2加氢反应[13~15]. 然而，该催化剂仍面临CO选择性不足的关键技术瓶颈.

在CO_2加氢反应过程中，CO_2通过裂解或逆水煤气反应生成的CO吸附在金属纳米颗粒表面，是CO_2加氢反应中的重要中间体. CO_{ads}既可与邻近H原子进一步反应生成CH_4，也可通过脱附形成气态CO[16~18]. CO_{ads}脱附生成CO与加氢生成CH_4之间的竞争关系至关重要，因此CO_{ads}在金属纳米颗粒上的结合强度极大影响着CO_2加氢产物的选择性. 研究表明，金属纳米颗粒表面的电子密度是调控CO_{ads}在金属表面结合强度的关键因素. Dai等[19]的研究指出，Ru表面电子密度的增加有利于CO的吸附，从而促进Ru/TiO_2催化剂在CO加氢反应中的活性. Yang等[20]在Au/$ZnCo_2O_4$催化剂的研究中发现，通过表面等离子体共振（SPR）效应，Au纳米颗粒表面电子密度提升，导致其对CO的吸附能力增强，进而促进CO氧化反应. 这些研究表明，金属纳米颗粒表面电子密度的提高能够增强其对CO的结合. 反之，降低金属纳米颗粒表面的电子密度可能为减弱CO的结合提供思路，从而在CO_2加氢反应中抑制CO_{ads}进一步加氢生成CH_4，促进CO_{ads}脱附，提高产物中CO选择性. Shen等[21]的研究表明，在Pt/K-(Al)SiO_2催化剂中引入K^+阳离子可降低Pt纳米颗粒表面的电子密度，并增强甲基乙基酮的氧化性能. Yu等[22]提出Bi^{3+}阳离子掺杂的Pt/3DOM-CeO_2催化剂能够降低Pt纳米颗粒表面的电子密度，从而提升5-羟甲基糠醛（HMF）的氧化效率. 因此，引入阳离子可以有效降低Pt NPs表面的电子密度. Cd^{2+}是一种稳定的阳离子，难以被还原，可作为电子受体，降低邻近金属纳米颗粒的电子密度. 同时其半径与Pt相近，二者间更加紧密的接触将有利于电子的转移.

本文通过浸渍法制备了Pt/Cd-TiO_2催化剂，对该催化剂进行了表征，并将其应用于CO_2加氢反应中，研究了其催化CO_2加氢反应的性能和机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镉，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；氯铂酸、钛酸四丁酯和乙醇，分析纯，国药

集团化学试剂有限公司；去离子水(电阻率18 MΩ·cm).

Agilent 7890B气相色谱仪(GC)，美国Agilent公司；D8 Advance X射线粉末衍射仪(XRD，Cu $K\alpha$，λ=0.15406 nm，U=40 kV，I=40 mA，2θ=20°~80°)，德国Bruker公司；ASAP 2020 HD88物理吸附仪，美国Micromeritics公司；Escalab 250i X射线光电子能谱仪(XPS)，美国Thermo Scientific公司；SU 8010场发射扫描电子显微镜(SEM)，日本Hitachi公司；Tecnai G2F30高分辨透射电子显微镜(TEM)，美国FEI公司；AutoChem II 2920化学吸附分析仪，美国Micromeritics公司；Bruker A300型电子顺磁共振波谱仪，瑞士Bruker公司；Nicolet iS50 FT-IR型红外光谱仪，美国Thermo Scientific公司.

1.2 实验过程

1.2.1 TiO_2的合成 通过溶胶-凝胶法制备TiO_2. 将钛酸四丁酯(15 mL)溶于乙醇(50 mL)中，然后将该混合溶液逐滴加入去离子水(100 mL)中并继续搅拌3 h，然后将溶液在100 ℃下蒸干，将得到的白色粉末放于马弗炉中于450 ℃煅烧4 h，即得到载体TiO_2.

1.2.2 Pt/Cd-TiO_2的制备 通过浸渍法制备Pt/Cd-TiO_2(Pt，质量分数1%，Cd，质量分数0.3%). 将制备的TiO_2(0.5 g)分散于去离子水(50 mL)中，经超声搅拌30 min后加入$Cd(NO)_2·4H_2O$(3.43 mg)和H_2PtCl_6(0.65 mL，0.039 mol/L)溶液. 继续搅拌3 h后置于100 ℃温度下蒸干. 在活性测试前，将得到的粉末产物在H_2气氛、300 ℃下还原3 h，即得到Pt/Cd-TiO_2催化剂. 通过调整$Cd(NO)_2·4H_2O$的添加量，分别制备不同Cd含量(质量分数分别为0.1%，0.2%，0.3%，0.4%，0.5%)的Pt/Cd-TiO_2.

1.2.3 CO_2程序升温脱附(CO_2-TPD)测试 将还原后的催化剂(60 mg)置于化学吸附的U型管中，在He气氛下升温至200 ℃并保持60 min以吹扫除去催化剂表面吸附的杂质. 待吹扫完成后将温度降低至50 ℃，将气体切换为CO_2，持续通气60 min，确保催化剂对CO_2饱和吸附. 将气体切换成He吹扫30 min以除去气相中的CO_2. 随后在He气氛下程序升温(升温速率5 ℃/min)至500 ℃，并利用与之连接的气相色谱仪检测从催化剂表面脱附的气体.

1.2.4 H_2程序升温还原(H_2-TPR)测试 将未还原的催化剂(60 mg)置于化学吸附的U型管中，在He气氛下升温至200 ℃并保持60 min，以吹扫除去催化剂表面吸附的杂质. 待吹扫完成后，将温度降低至50 ℃，然后将气体切换为H_2，并持续通入20 min以确保气体完全置换. 随后在H_2气氛下进行程序升温(升温速率5 ℃/min)至500 ℃，同时利用与之连接的气相色谱仪检测系统吹出的气体.

1.2.5 CO_2加氢反应性能测试 采用热催化测试CO_2加氢反应催化活性，整个体系由供气系统、反应系统和检测系统组成(图S1，见本文支持信息). 将研磨后的催化剂Pt/Cd-TiO_2或Pt/TiO_2(0.2 g)与SiO_2(1.25 g，60~80目)充分混合后填入石英扁三通反应器中，在H_2气氛、400 ℃条件下还原2 h后冷却至室温. 随后通过混合气体CO_2，H_2，Ar(3%，12%，85%)置换整个反应体系，封闭该反应体系，以气体泵驱动反应系统中气体的流动，在350 ℃下进行CO_2加氢反应. 该反应系统与气相色谱的气体进样阀连接，每间隔30 min进样，由配置了热导检测器(TCD)和火焰离子化检测器(FID)的Aligent 7890B气相色谱检测反应系统中CO和CH_4的产量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

在Pt/Cd-TiO_2的XRD谱图中，位于2θ=25.1°，37.8°，47.9°，53.8°，55.0°，62.4°，70.1°和75.5°处的衍射峰分别归属于锐钛矿型TiO_2(JCPDS No. 01-071-1168)的(101)，(004)，(200)，(105)，(211)，(204)，(220)和(301)晶面(图1). 此外，在2θ=30.6°，42.3°和68.9°处出现的3个较弱衍射峰分别对应于板钛矿型TiO_2(JCPDS No. 01-076-1937)的(211)，(221)和(112)晶面[23,24]. Pt/Cd-TiO_2和Pt/TiO_2样品中均未观察到Pt或Cd物种的特征衍射峰，这表明Pt和Cd的负载量较低且以高度分散的状态存在于TiO_2载体表面.

通过H_2-TPR技术对催化剂的氧化还原性质进行了表征. 如图2所示，体相TiO_2和Cd-TiO_2样品均未出现H_2消耗峰，表明体相TiO_2和Cd^{2+}在测试温度范围内难以被还原. Pt/Cd-TiO_2和Pt/TiO_2样品均呈

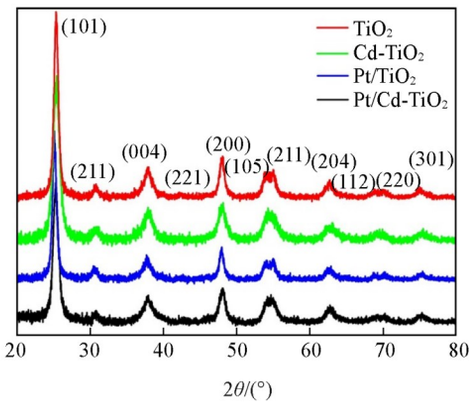


Fig. 1 XRD patterns of TiO_2, Cd-TiO_2, Pt/TiO_2 and Pt/Cd-TiO_2

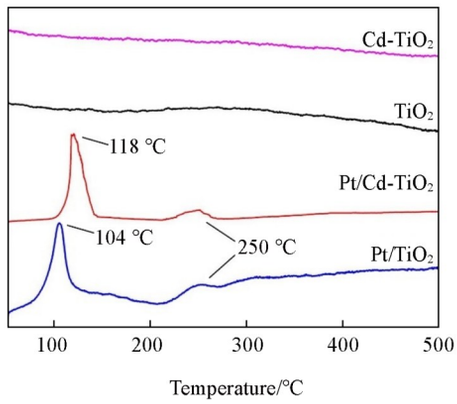


Fig. 2 H_2-TPR profiles of TiO_2, Cd-TiO_2, Pt/TiO_2 and Pt/Cd-TiO_2 catalysts

现出2个还原峰，其中位于约110 ℃附近的还原峰归属于Pt物种的还原[25,26]. 值得注意的是，Pt/Cd-TiO_2中Pt物种的还原峰温(118 ℃)相较于Pt/TiO_2(104 ℃)升高了14 ℃，这一温度差异可归因于Cd^{2+}对氢溢流效应的抑制作用，进而阻碍了Pt物种的还原过程. 而位于250 ℃左右的还原峰归属于与Pt接触的TiO_2载体部分还原生成TiO_x(x<2)[27]，Pt NPs向TiO_2表面的氢溢流作用使得与之接触的TiO_2载体能够在较低温度下实现TiO_2的部分还原.

采用拉曼散射技术分析了Pt/TiO_2和Pt/Cd-TiO_2经H_2还原处理后的结构变化，图3(A)显示了Pt/TiO_2、未还原的Pt/TiO_2、Pt/Cd-TiO_2及未还原的Pt/Cd-TiO_2的拉曼光谱. 其中，144 cm^{-1}(Eg)，199 cm^{-1}(Eg)，400 cm^{-1}(B1g)，518 cm^{-1}(A1g)和640 cm^{-1}(Eg)处的拉曼峰归属于锐钛矿型TiO_2[28]，而246 cm^{-1}(A1g)和318 cm^{-1}(B1g)处的拉曼峰则对应板钛矿型TiO_2[29]. 图3(A)插图显示，锐钛矿Eg模式(144 cm^{-1})的强度出现下降，且峰位红移5.4 cm^{-1}，表明H_2还原过程中TiO_2表面产生了氧空位. 通过EPR谱进一步验证了Pt/TiO_2和Pt/Cd-TiO_2中氧空位的存在[图3(B)]，Pt/TiO_2和Pt/Cd-TiO_2的EPR谱在g=2.003处均表现出强信号，该信号归属于氧空位的特征响应[30].

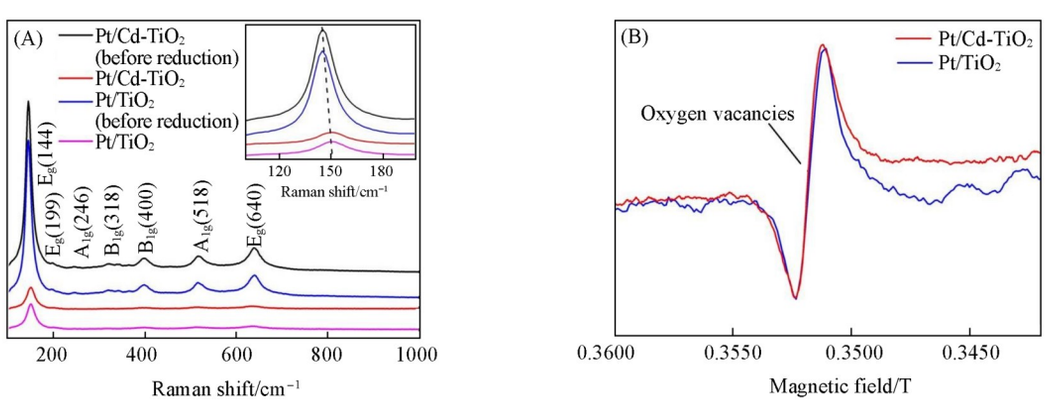


Fig. 3 Raman spectra of Pt/TiO_2(before reduction), Pt/Cd-TiO_2(before reduction), Pt/TiO_2 and Pt/Cd-TiO_2 under H_2 atmosphere(300 ℃) for 3 h(A) and ESR spectra of Pt/TiO_2 and Pt/Cd-TiO_2(B)

Pt/Cd-TiO_2的TEM照片及其表面Pt纳米颗粒分布图[图4(A)和图S2(A)，见本文支持信]显示，Pt纳米颗粒在TiO_2载体表面均匀分散，平均粒径为2.56 nm. 与Pt/TiO_2[图4(B)和图S2(B)]对比显示，Cd^{2+}的引入并未对Pt纳米颗粒的尺寸及分布产生明显的影响. 在Pt/Cd-TiO_2的高分辨TEM照片中，0.350和0.220 nm的晶格间距分别对应于TiO_2的(101)晶面与Pt的(223)晶面[图4(C)]. 而Pt/TiO_2中，0.350和0.220 nm的晶格条纹则分别对应TiO_2和Pt的特征晶面[图4(D)]. 能量色散谱(EDS)显示，Pt/Cd-TiO_2复合材料中含有Ti，O，Pt和Cd元素(图S3，见本文支持信息)，其中Pt和Cd^{2+}的质量分数分别为0.91%和0.27%，与理论负载量基本吻合.

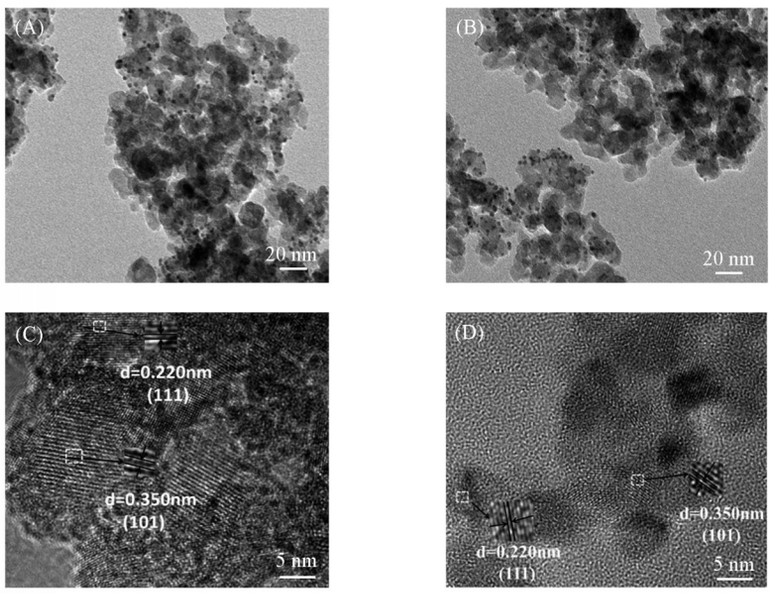


Fig. 4　TEM(A, B) and HRTEM(C, D) images of Pt/Cd-TiO_2(A, C) and Pt/TiO_2(B, D)

通过XPS测试了样品的元素组成和化学价态. 在Pt/Cd-TiO_2的Pt_{4f} XPS谱图中[图5(A)], 结合能位于72.8和76.2 eV处的峰分别归属于Pt的$Pt_{4f_{5/2}}$和$Pt_{4f_{7/2}}$轨道. 相较于Pt/TiO_2中Pt的结合能[72.5和75.9 eV, 图S4(A), 见本文支持信息], Pt/Cd-TiO_2中Pt_{4f}结合能向高结合能方向位移0.3 eV, 表明Pt表面电子密度降低. 此外, Pt_{4f} XPS谱图中76.9 eV处的峰源于Ti_{3s}结合能, 与Pt_{4f}峰存在部分重叠. 在Pt/Cd-TiO_2的Cd_{3d} XPS谱图中[图5(B)], 404.9和411.7 eV处的峰分别对应$Cd_{3d_{5/2}}$和$Cd_{3d_{3/2}}$轨道. 相较于Cd/TiO_2催化剂中Cd的结合能[405.1和411.9 eV, 图S4(D)], Pt/Cd-TiO_2的Cd结合能向低结合能方向移动, 证实了Cd与Pt之间的相互作用. 在Pt/Cd-TiO_2[图5(C)和(D)]和Pt/TiO_2[图S4(B)和(C)]中, Ti和O的结合能与纯TiO_2[图S4(E)和(F)]相比, 均向高结合能方向发生了偏移, 这与文献[31,32]中氧空位

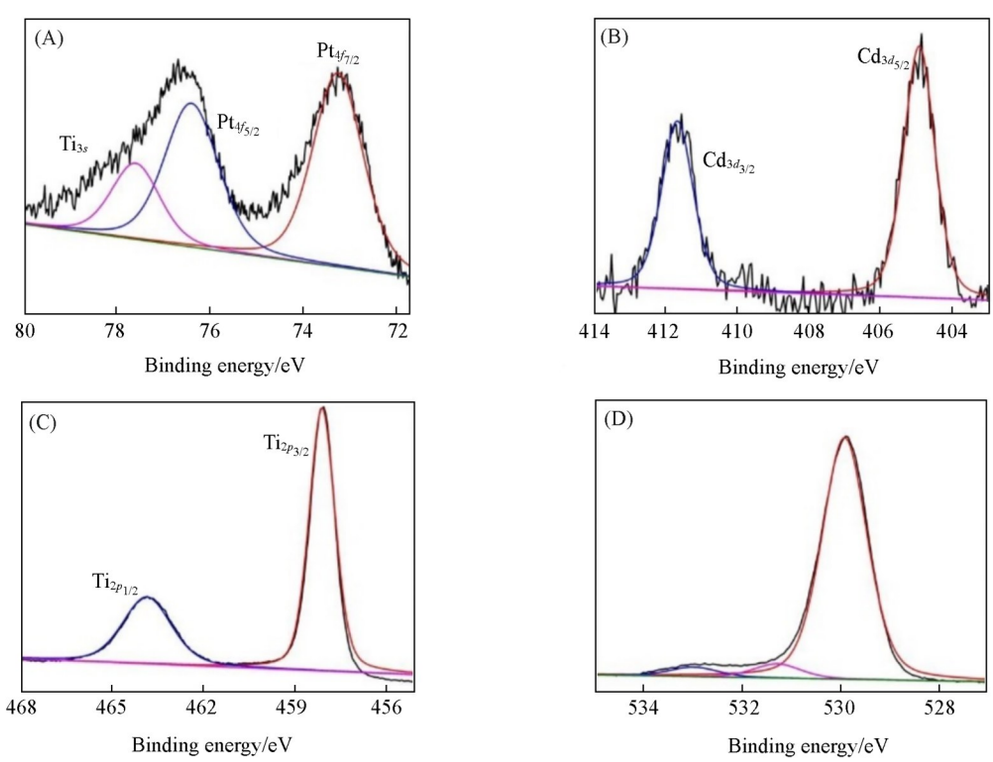


Fig. 5　Pt_{4f}(A), Cd_{3d}(B), Ti_{2p}(C) and O_{1s}(D) XPS spectra of Pt/Cd-TiO_2

的存在特征一致. 值得注意的是，Pt/Cd-TiO_2的O_{1s}谱峰[图5(D)]较Pt/TiO_2明显展宽，且在532.9 eV处出现额外峰，该峰可归属为NO_3^-的特征信号，表明体系中可能存在$Cd(NO_3)_2$形式的镉物种.

2.2 CO_2加氢反应性能

在CO_2加氢反应中，在Pt/TiO_2中引入少量Cd^{2+}显著提升了CO选择性. 当Cd^{2+}含量达到0.3%时，CO的选择性达到最高值(图6). 随着Cd^{2+}含量进一步增加，Pt位点被Cd^{2+}覆盖，活性显著下降. 图7(A)和(B)分别展示了Pt/TiO_2和Pt/Cd-TiO_2的CH_4与CO产率随时间的变化趋势，在5 h的CO_2加氢反应后，Pt/TiO_2催化剂生成15.9 μmol CH_4和111.5 μmol CO，对应的CO和CH_4选择性分别为87.5%和12.5%. 相比之下，Pt/Cd-TiO_2体系仅生成2.3 μmol CH_4和117.2 μmol CO，CO选择性提升至98.1%，而CH_4选择性降至1.9%，CH_4选择性降低了约6.6倍，这一结果凸显了Cd^{2+}对提高CO选择性的关键作用. 随着反应时间延长，CO产量逐渐减少，而CH_4产量增加，表明生成的CO在反应过程中作为中间体参与CH_4的形成，与已有的研究结论一致[33,34]. N_2气吸附-脱附测试结果表明，Pt/Cd-TiO_2(BET比表面积94 m^2/g，图S5，见本文支持信息)的CO选择性的提升并非源于活性位点数量的差异，其比表面积略低于Pt/TiO_2(106 m^2/g，图S6，见本文支持信息).

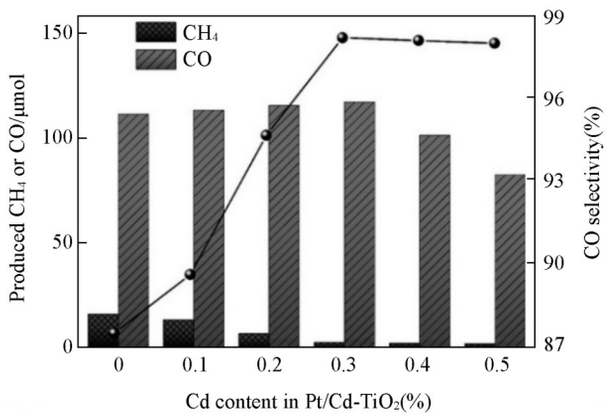


Fig. 6 CH_4 and CO yield over Pt/Cd-TiO_2 with different Cd content

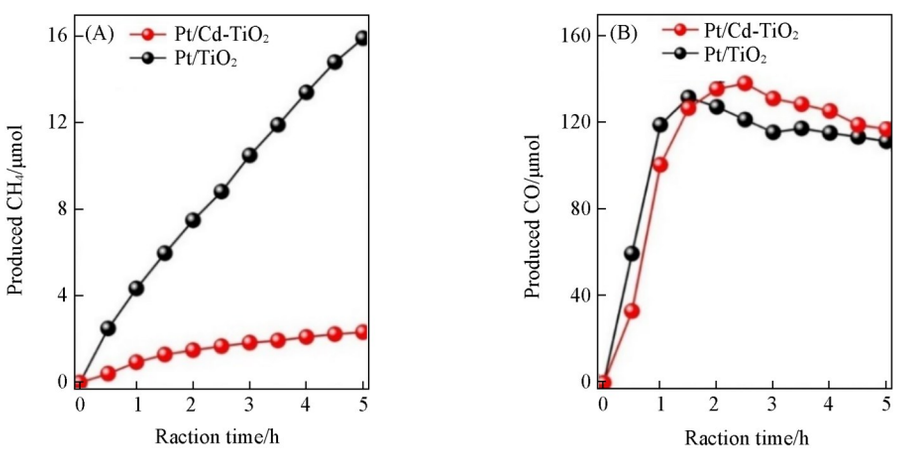


Fig. 7 CH_4(A) and CO(B) yield over Pt/Cd-TiO_2 and Pt/TiO_2 at 350 ℃ as a function of reaction time

通过原位红外光谱(FTIR)探究CO_2的加氢过程. 红外光谱显示，在50 ℃下，CO_2可通过占据载体TiO_2表面氧空位解离为吸附态CO_{ads}[图8(A)]，Pt/Cd-TiO_2表面2050 cm^{-1}处的红外特征峰对应于Pt NPs表面线性吸附的CO_{ads}(Pt-CO). 该Pt-CO物种可进一步与邻近H原子反应生成CH_4，或直接脱附形成CO. 对比实验结果显示，Pt/Al_2O_3体系在50 ℃时未检测到Pt-CO特征峰[图S7(A)，见本文支持信息]，证实氧空位对CO_2解离为CO_{ads}的促进作用. 随着温度继续升高至180 ℃，Pt/Cd-TiO_2表面Pt-CO峰强度显著增强，这是由于升温促进了CO_2的解离[35]. 当温度继续升高至210 ℃时，CO_{ads}开始从Pt NPs表面脱附，导致Pt-CO峰强度减弱直至消失. 对于Pt/TiO_2，Pt-CO特征峰在230 ℃时消失，比Pt/Cd-TiO_2高20 ℃[图8(B)]，这一结果显示Cd^{2+}的引入降低了CO_{ads}在Pt表面的吸附强度，使其在更低温度下脱附生成CO. 值得注意的是，Pt/Al_2O_3的Pt-CO特征峰直至270 ℃才消失[图S6(A)]，比Pt/TiO_2体系高50 ℃，这种更强的CO吸附作用导致其CO_2加氢反应中CH_4选择性显著提升[CH_4选择性达39.9%，图S6(B)].

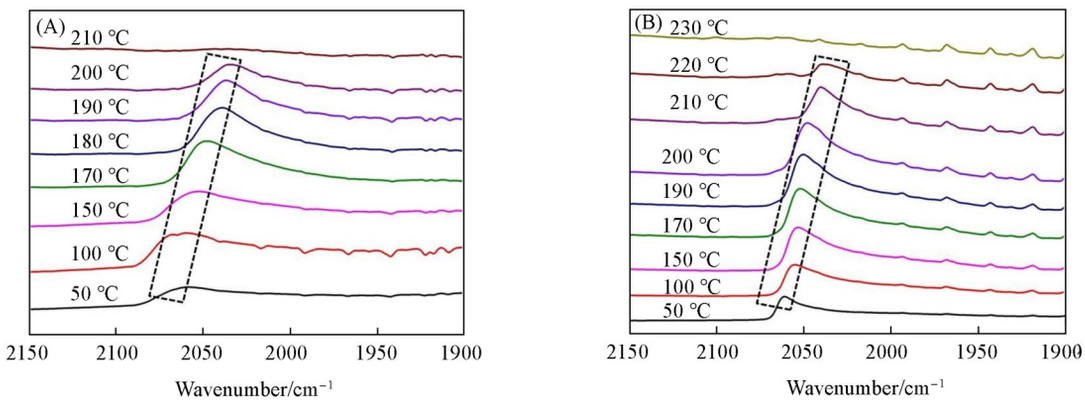


Fig. 8 *In situ* FTIR spectra of Pt/Cd-TiO_2(A) and Pt/TiO_2(B) catalysts

The catalysts were recorded after exposure to the hydrogenation feed(CO_2/H_2 molar ratio: 1/4) for 30 min and flushed with N_2, then the temperature was increased under N_2 flow.

在不同温度条件下测试了Pt/Cd-TiO_2和Pt/TiO_2的CO_2加氢反应性能. 如图9(A)和(B)所示, 在200~350 ℃区间内, CH_4与CO产量持续增加, 当温度升至400 ℃时, 产物产量趋于稳定. 值得注意的是, Pt/Cd-TiO_2体系在225 ℃即启动CO_2转化反应, 且初始产物仅为CO, 其起活温度较Pt/TiO_2体系(250 ℃)降低约25 ℃. 这与FTIR实验结果一致, Cd^{2+}的引入可削弱CO在Pt NPs表面的吸附强度, 从而促进低温反应条件下CO的生成. 通过FTIR探究了Pt/Cd-TiO_2与Pt/TiO_2催化剂中Pt NPs对CO的吸附(图S8, 见本文支持信息). Pt/Cd-TiO_2与Pt/TiO_2在约2050 cm^{-1}处均出现特征吸收峰, 归属于Pt NPs表面的Pt-CO物种. 相较于Pt/Cd-TiO_2, Pt/TiO_2表面的Pt-CO物种的特征峰强度较强, 这表明Cd^{2+}的引入能够降低Pt/Cd-TiO_2催化剂中Pt NPs对CO的吸附能力.

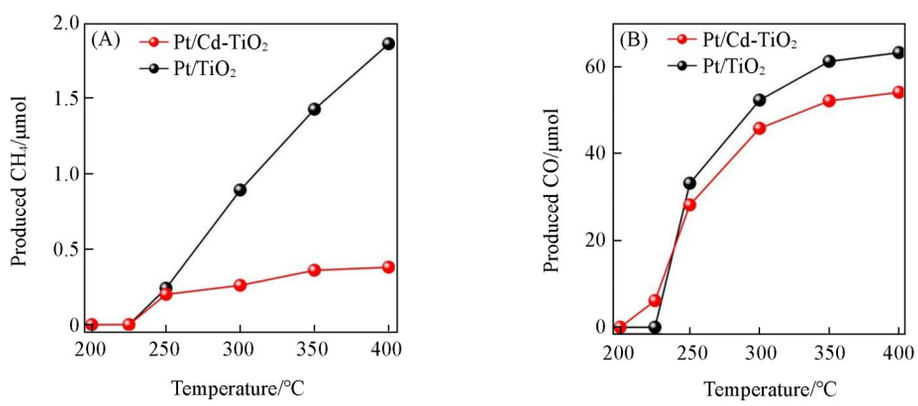


Fig. 9 CH_4(A) and CO(B) yield over Pt/Cd-TiO_2 and Pt/TiO_2 as a function of reaction temperature

通过对Pt/TiO_2和Pt/Cd-TiO_2催化剂进行CO甲烷化性能测试, 进一步验证Cd^{2+}的引入能够抑制CO_2加氢过程中间体CO与H反应生成CH_4, 从而提升CO选择性. 如图10所示, 在5 h的反应时间内, Pt/TiO_2催化体系生成7.3 μmol CH_4, 而Pt/Cd-TiO_2体系仅生成1.1 μmol CH_4, Cd^{2+}的引入使CH_4生成量降低了6.6倍, 证明Cd^{2+}对CO甲烷化反应具有显著抑制作用. 这一结果与CO_2加氢实验结果一致, 揭示了Cd^{2+}通过抑制CO的甲烷化路径实现产物选择性调控的作用机制.

以其它难以被还原的阳离子(K^+, Na^+, Mn^{2+}和Ba^{2+})修饰Pt/TiO_2探究阳离子对CO_2加氢反应中CO选择性提升作用的普适性. 如图11所示, Pt/Cd-TiO_2, Pt/Mn-TiO_2, Pt/Na-TiO_2, Pt/K-TiO_2和Pt/Ba-TiO_2催化剂的CO选择性分别为98.1%, 94.8%, 92.2%, 90.0%与90.9%, 均高于未修饰的Pt/TiO_2(87.5%), 也高于其它研究中CO的选择性(表S1, 见本文支持信息). 这一结果表明, 在Pt/TiO_2中引入不同阳离子均可有效提升CO选择性, 其中Pt/Cd-TiO_2的CO选择性最优, 这可能源于Pt与Cd具有相近的原子半径及

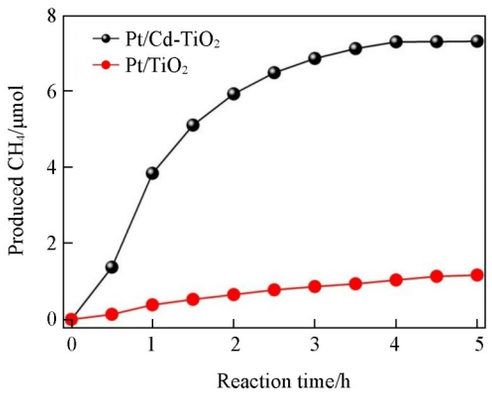


Fig. 10 CH_4 yields over Pt/Cd-TiO_2 and Pt/TiO_2 at 350 ℃ as a function of reaction time in CO methanation

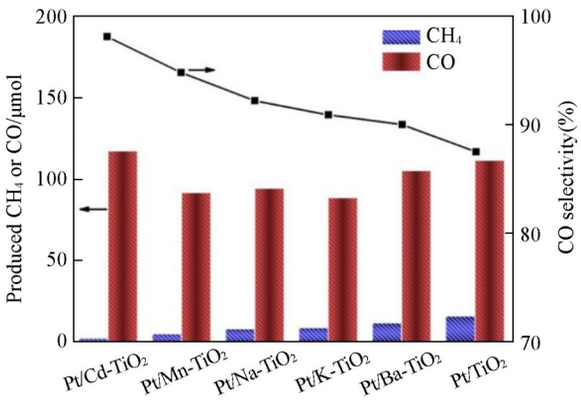


Fig. 11 Yields of CO and CH_4 and CO selectivity over Pt/TiO_2 modified with Cd^{2+}, Mn^{2+}, Na^+, K^+, Ba^{2+} in CO_2 hydrogenation

电子轨道特性，从而使得其接触更加紧密，有利于二者间电子的转移．FTIR光谱分析显示(图S9，见本文支持信息)，阳离子的引入普遍降低了Pt NPs表面CO的吸附强度．CO吸附态的弱化促使CO_{ads}倾向于从Pt NPs脱附，而非与邻近的活性H物种进一步反应生成CH_4，这有利于CO选择性的提高．此外，不同催化剂上Pt-CO吸附峰的强度与其CO选择性一致，证明了阳离子通过抑制CO_{ads}在Pt NPs的吸附强度来调整产物选择性．

CO_2加氢反应为典型的气-固相催化过程，催化剂的CO_2吸附能力对反应性能具有重要影响．通过CO_2-TPD测试了催化剂的CO_2吸附特性．如图12所示，90 ℃处微弱的脱附峰归属于催化剂表面物理吸附的CO_2分子，物理吸附CO_2无法被有效活化参与加氢反应．355 ℃附近的脱附峰归属于化学吸附的CO_2，能够在反应中被活化并参与加氢反应．Pt/Cd-TiO_2与Pt/TiO_2在355 ℃处的CO_2脱附峰强度基本一致，表明两者具有相近的CO_2吸附容量．这一实验结果显示，两种催化剂在CO_2加氢反应中的性能差异并非源于其CO_2吸附能力的差异．

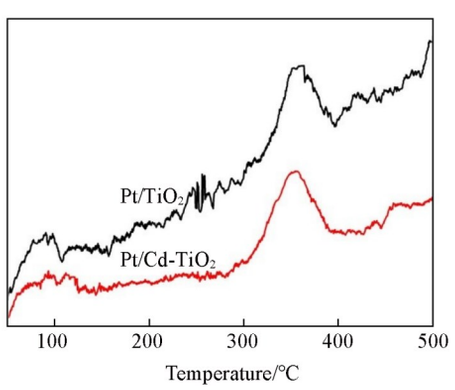


Fig. 12 CO_2-TPD profiles for Pt/Cd-TiO_2 and Pt/TiO_2 catalysts

3 结　论

制备、表征了Pt/Cd-TiO_2催化剂，并将其应用于CO_2加氢反应中．活性测试结果显示，相较于Pt/TiO_2(CO选择性87.5%，CH_4选择性12.5%)，Pt/Cd-TiO_2的CO选择性显著提升至98.1%，CH_4选择性降低至1.9%．CO甲烷化实验与FTIR测试结果证实，Cd^{2+}的引入有效降低了Pt NPs对CO_{ads}的吸附强度，从而使得CO_{ads}更加倾向于脱附生成CO，提高产物中CO的选择性．此外，Pt/Cd-TiO_2催化剂还表现出更优的低温反应活性，能够在更低温度下启动CO_2向CO的转化．在Pt/TiO_2中引入不同阳离子(K^+，Na^+，Mn^{2+}和Ba^{2+})等均能提升CO选择性，其中Pt/Cd-TiO_2展现出最高的CO选择性．该研究揭示了阳离子调控催化剂表面CO吸附强度的机理，为探究CO_2加氢反应机理及高效CO_2加氢催化剂的制备提供了理论依据．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503./cjcu20250109.

参　考　文　献

[1] Wang H. B., Ning Y. Q., Tang Q., Li X. Y., Hao M. D., Wei Q., Zhao T. T., Lv D. Q., Tian H. W., *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 13491—

13502
[2] Ning Y. Q., Lv D. Q., Tang Q., Wang H. B., Hu X. W., Cao Y. M., Yu S. S., Tian H. W., *Ceram. Int.*, **2024**, *50*, 48692—48699
[3] Bao J. Y., Quan W., Ning Y. Q., Wang H. B., Wei Q., Huang L. Z., Zhang W. J., Ma Y. X., Hu X. Y., Tian H. W., *Inorg. Chem.*, **2023**, *62*, 1086—1094
[4] Kotsiras A., Kalaitzidou I., Grigoriou D., Symillidis A., Makri M., Katsaounis A., Vayenas C., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, *232*, 60—68
[5] Cui G. Q., Hu Y. Y., Lou Y. J., Zhou M. X., Li Y. M., Wang Y. J., Jiang G. Y., Xu C. M., *Acta Chim. Sinica*, **2023**, *81*, 1081—1100 (崔国庆, 胡溢玚, 娄颖洁, 周明霞, 李宇明, 王雅君, 姜桂元, 徐春明, 化学学报, **2023**, *81*, 1081—1100)
[6] Wang R. Z., Zou Y. J., Hong S., Xu M. K., Ling L. *Acta Chim. Sinica*, **2021**, *79*, 932—940(王瑞兆, 邹云杰, 洪晟, 徐铭楷, 凌岚, 化学学报, **2021**, *79*, 932—940)
[7] Wang Y. Q., Zhang X. X., Hong X. L., Liu G. L., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, *10*, 8980—8987
[8] He Q., Li Z. F., Li D., Ning F. H., Wang Q. F., Liu W. Q., Zhang W. K., Cui L. Y., Zhang J. Y., Liu C. H., *Mol. Catal.*, **2024**, *558*, 114008
[9] Dong H. S., Jung M. N., Zhang Y. P., Wang S., Ding S. P., *Mol. Catal.*, **2024**, *560*, 114133
[10] Swallow J. E., Jones S., Head A. R., Gibson J. S., David R. B., Fraser M. W., Spronsen M. A., Xu S. J., Held G., Eren B., Robert S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 6730—6740
[11] Han C. Y., Qin L. L., Wang P., Zhang H. T., Gao Y. F., Zhu M. H., Wang S., Li J. P., *Fuel*, **2024**, *357*, 129945
[12] Zeng G. T., Qiu J., Hou B. Y., Shi H. T., Lin Y. J., Hettick M., Javey A., Frontispiece S. B. C., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 13502—13507
[13] Kattel S., Yu W. T., Yang X. F., Yan B. H., Huang Y. Q., Wan W. M., Liu P., Chen J. G. G., *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 8100—8105
[14] Chen X. D., Su X., Duan H. M., Liang B. L., Huang Y. Q., Zhang T., *Catal. Today*, **2017**, *281*, 312—318
[15] Panagiotopoulou P., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2017**, *542*, 63—70
[16] Karelovic A., Ruiz P., *ACS Catal*, **2013**, *3*, 2799-2812
[17] Zhou Y. Q., Cui H. J., Cheng Z. M., Zhou Z. M., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *311*, 121586
[18] Heyl D., Rodemerck U., Bentrup U., *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 6275-6284
[19] Lin X. H., Lin L. L., Huang K., Chen X., Dai W. X., Fu X. Z., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, *168/169*, 416—422
[20] Yang K., Zhang Y. J., Meng C., Cao F. F., Chen X., Fu X. Z., Dai W. X., Yu C. L., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *391*, 635—644
[21] Jiang Z. Y., Chi H. C., Dummer N. F., Shi J. F., Tian M. J., Ma C. Y., Hao Z. P., Taylor S. H., Ma M. D., Shen Z. X., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, *226*, 220—233
[22] Yu K., Lei D., Feng Y. J., Yu H. C., Chang Y., Wang Y. B., Liu Y. Q., *J. Catal.*, **2018**, *365*, 292—302
[23] Yasin M. I., Khan M. I., Alwadai N., Iqbal M., *Int. J. Energy Res.*, **2021**, *45*, 18875—18884
[24] Djokic V. R., Marinkovic A. D., Petrovic R. D., Ersen O., Zafeiratos S., Mitric M., Ophus C., Radmilovic V. R., Janackovic D. T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 33058—33068
[25] Xiong H. F., Motchelaho M. A., Moyo M., Jewell L. L., Coville N. J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2014**, *482*, 377—386
[26] Xiong H. F., Moyo M., Motchelaho M. A., Tetana Z. N., Dube S. M. A., Jewell L. L., Coville N. J., *J. Catal.*, **2014**, *311*, 80—87
[27] Kim S. S., Lee H. H., Hong S. C., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**, *119/120*, 100—108
[28] Li C. Q., Sun Z. M., Song A. K., Dong X. B., Zheng S. L., Dionysiou D. D., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, *236*, 76—87
[29] Che X. L., Li L. P., Zheng J., Li G. S., Shi Q., *J. Chem. Thermodynamics*, **2016**, *93*, 45—51
[30] Yang C. Y., Wang Z., Lin T. Q., Yin H., Lu X. J., Wan D. Y., Xu T., Zheng C., Lin J. H., Huang F. Q., Xie X. M., Jiang M. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 17831—17838
[31] Li L., Song L., Zhu L. F., Yan Z., Cao X. B., *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 1277—1287
[32] Chen B., Beach J. A., Maurya D., Mooreb R. B., Priya S., Chen B., Beach J. A., Maurya D., Mooreb R. B., Priya S., *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 29443—29449
[33] Panagiotopoulou P., Kondarides D. I., Verykios X. E., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, *344*, 45—54
[34] Su B., Huang L., Xiong Z., Yang Y., Hou Y., Ding Z., Wang S., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 26877—26883
[35] Liu J., Li R. J., Guo M. Y., Tao H. R., Sun D. L., Zong C. X., Liu C. J., Fu F. Z., *Thermochimica Acta*, **2017**, *654*, 179—185

(Ed.: F, K, S)